



JC978 U.S. PTO
10/054269



#2

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 101 03 238.2

Anmeldetag: 25. Januar 2001

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Flammwidrige, mineralverstärkte Poly-
carbonatzusammensetzungen mit hoher
Bindenahtfestigkeit

IPC: C 08 L, C 08 K, C.08 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 08. November 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Waasmaier

Flammwidrige, mineralverstärkte Polycarbonatzusammensetzungen mit hoher Bindenahtfestigkeit

Die Erfindung betrifft flammwidrig ausgerüstete, mineralverstärkte Polycarbonat-
5 Zusammensetzungen mit hohem E-Modul, guter Wärmeformbeständigkeit, ausgezeichnetem Verarbeitungsverhalten und mit verbesserter Bindenahtfestigkeit.

Aus der EP-A 0 391 413 sind PC/ABS-Zusammensetzungen (Polycarbonat/Acrylnitrilbutadienstyrol) mit geringen linearen thermischen Ausdehnungsquotienten
10 sowie hoher Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit, die 4 bis 18 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs enthalten, dessen Partikel ein mittleres Durchmesser/Dicken-Verhältnis von 4 bis 24 besitzen, bekannt. Der anorganische Füllstoff ist ein plättchenförmiges Material wie Talk und Glimmer. Die beschriebenen Formmassen sind nicht flammwidrig ausgerüstet.

15

Die EP-A 0 754 531 beschreibt unter anderem PC/ABS-Zusammensetzungen, die mit einem vom Bisphenol-A abgeleiteten Oligophosphat flammwidrig ausgerüstet sind und plättchenförmige Verstärkungstoffe enthalten. Die WO 00/46298 beschreibt mit Organophosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete PC/ABS-
20 Blends, die 0,1 bis 5 Gew.-Teile Talk enthalten.

Formmassen mit plättchenförmigen Füllstoffen wie in den zuvor genannten Dokumenten beschrieben weisen in der Regel eine unzureichende Bindenahtfestigkeit auf.

25 Bekannt sind ferner PC/ABS-Formmassen mit faserförmigen mineralischen Füllstoffen. Die US-A 5 965 655 beschreibt Wollastonit enthaltende PC/ABS-Zusammensetzungen, die sich insbesondere durch verbesserte Oberflächencharakteristik, eine sogenannte Class A surface, auszeichnen. Die bevorzugt eingesetzten Wollastonite weisen ein mittleres Aspekt-Verhältnis, d.h. ein Verhältnis aus Faserlänge zu
30 Faserdurchmesser von bis zu 6 auf. Formmassen mit derartigen Wollastoniten weisen

in der Regel eine unzureichende Steifigkeit, d.h. ein zu geringes Zug-/Biegemodul auf. Die beschriebenen Formmassen sind nicht flammwidrig ausgerüstet.

5 Auch die PC/ABS-Formmassen der WO 98/51737, die sich durch eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit, Fließfähigkeit, Tieftemperaturzähigkeit und Dimensionsstabilität auszeichnet, sind nicht flammwidrig ausgerüstet. Die zugrunde liegenden Zusammensetzungen enthalten 1 bis 15 Gew.-Teile eines mineralischen Füllstoffs wie Talk oder Wollastonit mit einer mittleren größten Partikelabmessung von 0,1 bis 30 µm. Bei faserförmigen Füllstoffen wie Wollastoniten mit großem Aspektverhältnis wird diese Grenze in der Regel überschritten. Nicht flammwidrig ausgerüstet sind auch die Formmassen der EP-A 1 038 920 enthaltend ein spezielles Schmelzpolycarbonat, ABS und 5 bis 200 Gew.-Teile eines verstärkenden Füllstoffs.

15 In der EP-A 1 026 205 werden flammwidrige PC/ABS-Zusammensetzungen mit geringem Chlorgehalt beschrieben, die 0,1 bis 30 Gew.-Teile eines Silikatfüllstoffs enthalten und die sich insbesondere durch eine hervorragende Hydrolysebeständigkeit auszeichnen. Als Füllstoff kommen Talk und Glimmer, aber auch Wollastonite zum Einsatz. Die beschriebenen Formmassen weisen eine unzureichende Flammwidrigkeit, Wärmeformbeständigkeit, ein zu schlechtes ESC-Verhalten auf und können beim Spritzguß, bedingt durch Ausbluten des Flammenschutzadditivs, sogenanntes Juicing, unerwünschte Werkzeugbeläge verursachen. Dies gilt ebenso für die in der JP-A 11/199768 beschriebenen PC/ABS-Formmassen, die nur 0,5 bis 5 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs enthalten und deshalb zudem eine für viele Anwendungen mangelhafte Steifigkeit besitzen.

30 Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht darin, mineralverstärkte flammwidrige Polycarbonat-Zusammensetzungen bereitzustellen, die sich bei exzellenter Flammwidrigkeit, insbesondere auch bei dünnen Wandstärken, hoher Steifigkeit, Wärmeformbeständigkeit und Zähigkeit durch ein ausgezeichnetes Verarbeitungsverhalten, d.h. durch gute Fließfähigkeit und äußerst geringe Neigung zur

Belagsbildung auf den Werkzeugoberflächen in der Spritzgußverarbeitung, durch hervorragendes ESC(Environmental Stress Cracking)-Verhalten sowie insbesondere durch eine deutlich verbesserte Bindenahtfestigkeit auszeichnen. Derartige Formmassen können zur Herstellung von Formteilen jeglicher Art, insbesondere von dünnwandigen Teilen, an die erhöhte Ansprüche an mechanische Eigenschaften und den Flammenschutz gestellt sind, verwendet werden.

Gelöst wird diese Aufgabe durch schlagzähmodifizierte, flammwidrig ausgerüstete und mineralverstärkte Polycarbonat-Zusammensetzungen mit einer Bindenahtfestigkeit von $> 6 \text{ kJ/m}^2$, gemessen nach ISO 179/1eU. Gegenstand der Erfindung sind ferner diese Polycarbonat-Zusammensetzung enthaltende Formkörper. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen Polycarbonat-Zusammensetzungen ein hohes Elastizitätsmodul von $\geq 3,5 \text{ GPa}$ auf.

Besonders bevorzugt erreichen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im Flammwidrigkeitstest gemäß UL94-V die Bewertung V-0 bei Wandstärken $\leq 1,5 \text{ mm}$, bevorzugt bei $\leq 1,2 \text{ mm}$, insbesondere bei $\leq 1,0 \text{ mm}$.

Als verstärkendes Mineral enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen Wollastonit mit einem sogenannten Aspektverhältnis von vorzugsweise > 10 , besonders bevorzugt > 15 . Das sogenannte Aspektverhältnis bezeichnet das Verhältnis aus größter und kleinster Partikelabmessung eines Teilchens. Bei faserförmigen Partikeln wie Wollastonit ist dies das Verhältnis aus deren Länge und Durchmesser. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Wollastonite können Faserdurchmesser von kleiner $15 \mu\text{m}$, vorzugsweise $\leq 10 \mu\text{m}$ aufweisen. Der erfindungsgemäß zu verwendende Wollastonit kann in den Polycarbonat-Zusammensetzungen in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 8 bis 15 Gew.-Teile eingesetzt werden.

Wollastonit ist ein Calciumsilikat der idealen Summenformel $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ und bildet meist derbe, strahlige, stengelige, blättrige oder feinfaserige Massen, selten auch

tafelige bis nadelige Kristalle. Die verschiedensten Typen sind im Handel erhältlich. Dies gilt auch für den erfindungsgemäß zu verwendenden Wollastonit.

5 Überraschend wurde festgestellt, daß Wollastonit mit dem angegebenen Aspektverhältnis enthaltende Polycarbonatzusammensetzungen die gewünschten Eigenschaften aufweisen und insbesondere eine hohe Bindahtfestigkeit und ein hohes Elastizitätsmodul besitzen. Dies ist deshalb überraschend, weil Talk mit entsprechendem Aspektverhältnis als ebenfalls silikatischer Verstärkungsstoff die Bindahtfestigkeit von PC/ABS-Formmassen deutlich herabsetzt.

10

Das erfindungsgemäß gewünschte Eigenschaftsbild kann gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung durch eine Polycarbonat-Zusammensetzung erreicht werden, die neben dem ausgewählten Wollastonit die folgenden Komponenten enthält:

15

- A) Ein aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat,
- B) einen Schlagzähmodifikator,
- C) gegebenenfalls ein thermoplastisches Homo- und/oder Copolymer und
- D) eine Phosphorverbindung, bevorzugt ein von bisphenolischen Verbindungen
20 abgeleitetes Oligophosphat,
- E) gegebenenfalls ein fluoriertes Polyolefin und

20

darüber hinaus weitere Additive enthalten kann.

25

Die erfindungsgemäß geeigneten Komponenten der schlagzähmodifizierten, flammwidrigen mineralverstärkten Polycarbonat-Zusammensetzungen werden anschließend beispielhaft erläutert.

Komponente A

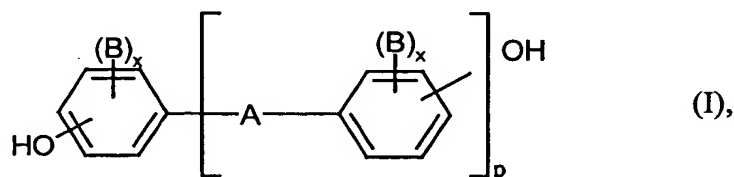
Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-
 5 kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe bei-
 spielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience
 Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376,
 DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; zur Herstellung aromatischer
 Polyestercarbonate, z. B. DE-A 3 077 934).

10

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von
 Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-
 matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-
 geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung
 15 von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-
 wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispie-
 lweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

20

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen
 Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



wobei

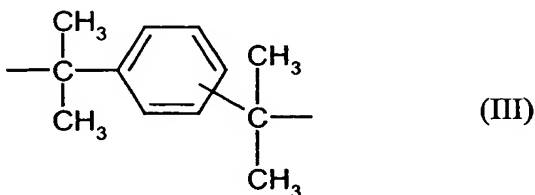
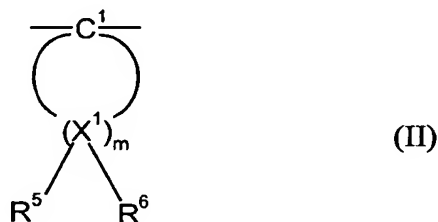
25

A eine Einfachbindung, C₁ bis C₅-Alkylen, C₂ bis C₅-Alkyliden, C₅ bis C₆-
 Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ bis C₁₂-Arylen, an das

weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (II) oder (III)

5



10 B jeweils C₁ bis C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

15 p 1 oder 0 sind, und

R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁ bis C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

20 X¹ Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol%, und 10 Mol%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 15.000 bis 80.000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen, Polydiorganosiloxane mit Hydroxyaryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (US 3 419 634) und nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate ist in der DE-A 3 334 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Diphenolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester carbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyester carbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mit verwendet.

30

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 bis C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 bis C_{22} -Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mol Diphenol und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mol Dicarbonsäuredichlorid.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu DE-A 2 940 024 und DE-A 3 007 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise drei- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Napthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder drei- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt,

Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

5 In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol%, insbesondere bis zu 80 Mol%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat
10 vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyester-
carbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,20 bis 1,32 (gemessen an Lö-
sungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-
15 Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch eingesetzt werden.

20 Die Komponente A kann in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Menge von vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-Teile und in am meisten bevorzugter Weise 50 bis 85 Gew.-Teile enthalten sein.

Komponente B

25

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.%, wenigstens eines Vinylmonomeren
auf

30

B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 10 Gew.% einer oder mehrerer Pfpfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$.

5 Die Pfpfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 10 μm , vorzugsweise 0,1 bis 5 μm , besonders bevorzugt 0,2 bis 1 μm .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

10 B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

15 B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

20

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

25

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

30

Für die Pfpfpolymerisate B geeignete Pfpfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis Butadien, Isopren) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-10^{\circ}\text{C}$ liegt. Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-A 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-A 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.% (in Toluol gemessen).

Die Pfropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsions- oder Massepolymerisation hergestellt.

Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.%, bezo-

gen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁ bis C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkylester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen wie Di- und Trivinylbenzole, aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Pflropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens drei ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.% der Pflropfgrundlage B.2 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pflropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-

C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.% aufweisen.

- 5 Weitere geeignete Pffropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pffropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 und DE-A 3 631 539 beschrieben werden.

- 10 Der Gelgehalt der Pffropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

- 15 Die mittlere Teilchengröße d₅₀ ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

- 20 Die Komponente B kann in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 60 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-Teile und in am meisten bevorzugter Weise 2 bis 30 Gew.-Teile enthalten sein.

Komponente C

- 25 Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl(Co)Polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

- 30 Geeignet sind als Vinyl(Co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁ bis C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2 sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.%, vorzugsweise mindestens 90 Mol%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol%, vorzugsweise bis zu 10 Mol%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- oder Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol%, vorzugsweise bis zu 10 Mol%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z. B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen drei- oder vierwertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z. B. gemäß DE-A 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.%, Polybutylenterephthalat.

- 5 Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

- 10 Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Die Komponente C kann in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Menge von vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-Teile, besonders bevorzugt bis 30 Gew.-Teile und in am meisten bevorzugter Weise bis zu 20 Gew.-Teile enthalten sein.

15

Komponente D

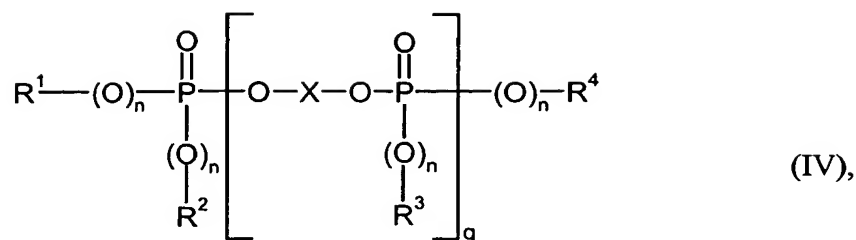
Die Zusammensetzungen sind durch Zusatz phosphorhaltiger Verbindungen geringerer Flüchtigkeit flammwidrig ausgerüstet.

20

Bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen phosphorhaltige Flammschutzmittel aus den Gruppen der oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammschutzmittel zum Einsatz kommen können.

25

Bevorzugte oligomere Phosphor- bzw. Phosphonsäureester sind Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (IV)



worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 bis C_4 -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C_5 bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 bis C_{20} -Aryl oder C_7 bis C_{12} -Aralkyl,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1, vorzugsweise 1,

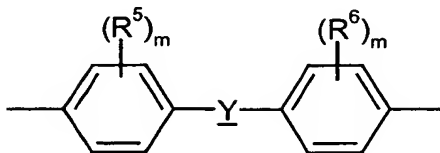
q eine Zahl von 0,5 bis 30, bevorzugt von 0,7 bis 15, insbesondere von 0,9 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.

Bei Einsatz von Mischungen verschiedener Komponenten der Formel (IV) nimmt q einen zahlengemittelten Wert an und stellt daher einen Durchschnittswert dar.

Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 bis C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 bis C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (IV) steht bevorzugt für einen Rest der Formel



5

worin

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für C_1 bis C_5 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom,

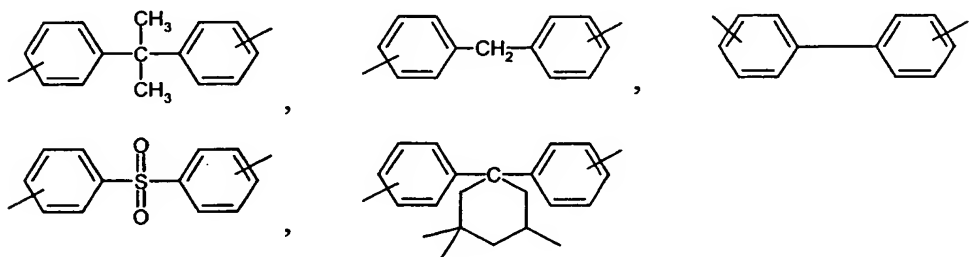
10

m für eine ganze Zahl von 0 bis 4 und

\underline{Y} für C_1 bis C_7 -Alkyliden, C_1 bis C_7 -Alkylen, C_5 bis C_{12} -Cycloalkylen, C_5 bis C_{12} -Cycloalkyloden, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -CO- steht.

15

X steht besonders bevorzugt für



oder deren chlorierte oder bromierte Derivate. Besonders bevorzugt leitet sich X von Bisphenol A ab.

20

Der Einsatz von oligomeren Phosphorsäureestern, die sich vom Bisphenol A oder dazu analogen Verbindungen ableiten, ist besonders vorteilhaft, da die mit diesen Phosphorverbindungen ausgerüsteten Zusammensetzungen eine besonders hohe

Spannungsrisssbeständigkeit sowie eine besonders geringe Neigung zur Werkzeugbelagsbildung bei der Spritzgussverarbeitung aufweisen. Des weiteren läßt sich mit diesen Flammschutzmitteln eine besonders hohe Wärmeformbeständigkeit erzielen.

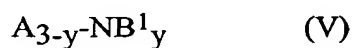
- 5 Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D, Formel (IV) sind bekannt (vgl. z. B. EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

10

Die mittleren q-Werte können bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography HPLC), Gel-permeations-chromatographie GPC) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichts-verteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für q

15 berechnet werden.

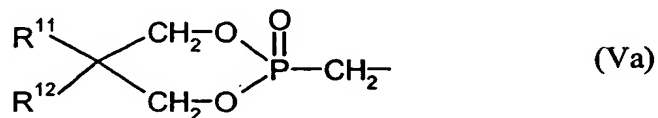
Phosphonatamine sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (V)



20

in welcher

A für einen Rest der Formel (Va)



25

oder (Vb)



steht,

5 R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C_1 bis C_{10} -Alkyl oder für unsubstituiertes oder substituiertes C_6 bis C_{10} -Aryl, stehen,

10 R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes C_1 bis C_{10} -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes C_6 bis C_{10} -Aryl stehen oder

R^{13} und R^{14} zusammen für unsubstituiertes oder substituiertes C_3 bis C_{10} -Alkylen stehen,

15 y die Zahlenwerte 0, 1 oder 2 bedeuten und

B^1 unabhängig für Wasserstoff, gegebenenfalls halogeniertes C_2 bis C_8 -Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes C_6 bis C_{10} -Aryl steht.

20 B^1 steht vorzugsweise unabhängig für Wasserstoff, für Ethyl, n- oder iso-Propyl, welche durch Halogen substituiert sein können, unsubstituiertes oder durch C_1 bis C_4 -Alkyl und/oder Halogen substituiertes C_6 bis C_{10} -Aryl, insbesondere Phenyl oder Naphthyl.

25 Alkyl in R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} steht unabhängig vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sec.-oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

Substituiertes Alkyl in R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} steht unabhängig vorzugsweise für durch Halogen substituiertes C_1 bis C_{10} -Alkyl, insbesondere für ein- oder zweifach

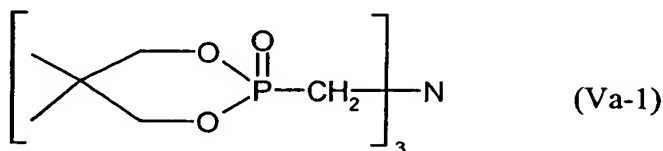
substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-, iso-, sek.- oder tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

5 C₆ bis C₁₀-Aryl steht in R¹¹, R¹², R¹³ und R¹⁴ unabhängig vorzugsweise für Phenyl, Naphthyl oder Binaphthyl, insbesondere o-Phenyl, o-Naphthyl, o-Binaphthyl, welche durch Halogen (im allgemeinen ein-, zwei- oder dreifach) substituiert sein können.

R¹³ und R¹⁴ können zusammen mit den Sauerstoffatomen, an die sie direkt gebunden sind, und dem Phosphoratom eine Ringstruktur bilden.

10

Beispielhaft und vorzugsweise werden genannt: 5,5,5',5',5'',5'''-Hexamethyltris(1,3,2-dioxaphosphorinan-methan)amino-2,2',2''-trioxid der Formel (Va-1)



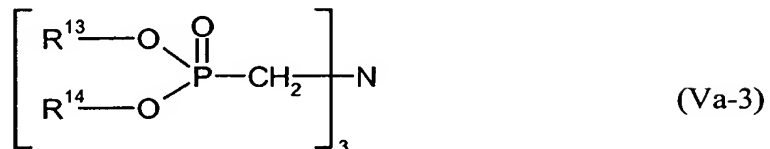
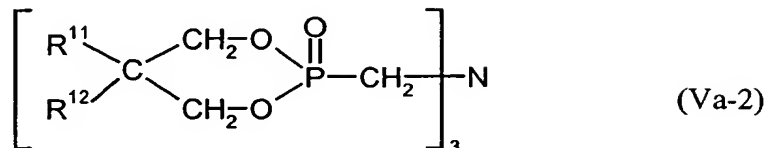
15

(Versuchsprodukt XPM 1000, Solutia Inc., St. Louis, USA) 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinane-2-methanamin, N-[[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-dimethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-dibutyl-5,5-dimethyl-, 2-oxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-N-ethyl-5,5-dimethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-butyl-N-[(5,5-dichloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-di-chloromethyl-, P,2-dioxid, 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N-[(5,5-di-chloromethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methyl]-5,5-di-chloromethyl-N-phenyl-, P,2-dioxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanamin, N,N-di-(4-chlorobutyl)-5,5-dimethyl-2-oxid; 1,3,2-Dioxaphosphorinan-2-methanimin, N-[[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)methan]-N-(2-chloroethyl)-5,5-di(chloromethyl)-, P2-dioxid.

Bevorzugt sind weiterhin:

Verbindungen der Formel (Va-2) oder (Va-3)

5

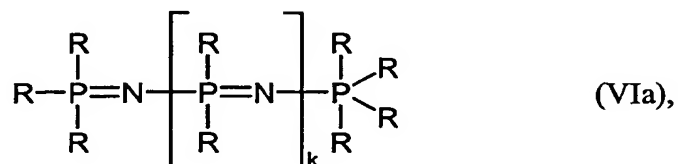


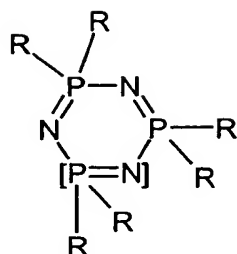
- 10 wobei R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} die oben angegebenen Bedeutungen haben. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Va-2) und (Va-1).

Die Herstellung der Phosphonatamine ist beispielsweise in der US-A 5 844 028 beschrieben.

15

Phosphazene sind Verbindungen der Formeln (VIa) und (VIb)





(VIb),

worin

- 5 R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C₁ bis C₈-Alkyl, oder C₁ bis C₈- Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C₁ bis C₄-Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C₅ bis C₆-Cycloalkyl, C₆ bis C₂₀-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, 10 C₆ bis C₂₀-Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C₇ bis C₁₂-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl-C₁-C₄-alkyl, steht,
- k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

15

Beispielhaft seien Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene genannt. Besonders bevorzugt ist Phenoxyphosphazen.

- 20 Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (Ia) und (Ib) können verschieden sein. Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 0 728 811, DE-A 1961668 und WO 97/40092 beschrieben.

- 25 Die Flammenschutzmittel können allein oder in beliebiger Mischung untereinander oder in Mischung mit anderen Flammenschutzmitteln und/oder Flammschutzsynergisten eingesetzt werden.

Die Komponente D kann in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 1 bis 25 Gew.-Teile und in am meisten bevorzugter Weise 2 bis 20 Gew.-Teile enthalten sein.

5

Komponente E

10

Das erfindungsgemäße Flammenschutzmittel gemäß Komponente D kann vorzugsweise in Kombination mit sogenannten Antidrippingmitteln verwendet werden, welche die Neigung des Materials zum brennenden Abtropfen im Brandfall verringern. Beispielhaft seien hier Verbindungen der Substanzklassen der fluorierten Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern genannt. Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen fluorierte Polyolefine als Antidrippingmittel eingesetzt.

15

Fluorierte Polyolefine sind bekannt und beispielsweise in der EP-A 0 640 655 beschrieben. Sie werden unter der Marke Teflon® 30N von DuPont vertrieben.

20

Die fluorierten Polyolefine können sowohl in reiner Form als auch in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der fluorierten Polyolefine mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate (Komponente B) oder mit einer Emulsion eines Copolymerisats, vorzugsweise auf Styrol/Acrylnitril-Basis eingesetzt werden, wobei das fluorierte Polyolefin als Emulsion mit einer Emulsion des Pffropfpolymerisats oder des Copolymerisats gemischt und anschließend koaguliert wird.

25

30

Weiterhin können die fluorierten Polyolefine als Präcompound mit dem Pffropfpolymerisat (Komponente B) oder einem Copolymerisat, vorzugsweise auf Styrol/Acrylnitril-Basis, eingesetzt werden. Die fluorierten Polyolefine werden als Pulver mit einem Pulver oder Granulat des Pffropfpolymerisats oder Copolymerisats vermischt und in der Schmelze im allgemeinen bei Temperaturen von 200 bis 330°C in

üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken compoundiert.

5 Die fluorierten Polyolefine können auch in Form eines Masterbatches eingesetzt werden, der durch Emulsionspolymerisation mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomers in Gegenwart einer wässrigen Dispersion des fluorierten Polyolefins hergestellt wird. Bevorzugte Monomerkomponenten sind Styrol, Acrylnitril und deren Gemische. Das Polymerisat wird nach saurer Fällung und nachfolgender Trocknung als rieselfähiges Pulver eingesetzt.

10

Die Koagulate, Präcompounds oder Masterbatches besitzen üblicherweise Feststoffgehalte an fluoriertem Polyolefin von 5 bis 95 Gew.%, vorzugsweise 7 bis 60 Gew.%. In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können fluorierte Polyolefine in Mengen von 0 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis 2 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teilen enthalten sein.

15

F. Weitere Zusätze

20 Die erfindungsgemäßen Formmassen können weiterhin bis zu 30 Gew.-Teile wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, beispielsweise Pentaerythrittristearat, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe wie Glas- oder Carbonfasern, Glimmer, Kaolin, CaCO_3 und Glasschuppen sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

25 Die erfindungsgemäßen Formmassen (Zusammensetzungen) können bis zu 30 Gew.-Teile eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammenschutzmittels enthalten.

30 Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel andere phosphorhaltige Verbindungen wie monomere Organophosphate, z. B. Triphenylphosphat oder organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether oder Tetrabrombisphenol

A, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg- oder Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, 5 Molybdänoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat, Siliciumoxid oder Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Bevorzugt kommen als Flammenschutz(FR)-Synergist die in der US 5 849 827 beschriebenen feinstteiligen (nanoskaligen) anorganischen Pulver wie TiN, TiO₂, 10 SiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Böhmit, ZrO₂ und Al₂O₃ zum Einsatz. Diese Teilchen besitzen eine mittlere Primärpartikelgröße von 0,1 bis 1.000 nm, vorzugsweise 1 bis 500 nm, besonders bevorzugt 1 bis 100 nm. Besonders bevorzugt ist Böhmit.

Die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten ergibt 100. 15

Herstellung der Formmassen und Formkörper

Die erfindungsgemäßen Formmassen (Zusammensetzungen) werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei 20 Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur. 25

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Diese können durch Spritzguß, Extrusion und Blasformverfahren hergestellt werden. Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung 30 von Formkörpern durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien.

Beispiele für solche Formkörper sind Folien, Profile, Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer; für Büromaschinen wie Monitore, Flatscreens, Notebooks, Drucker, Kopierer; Platten, Rohre, Elektroinstallationskanäle, Fenster, Türen und weitere Profile für den Bausektor (Innenausbau und Außenanwendungen) sowie Elektro- und Elektronikteile wie Schalter, Stecker und Steckdosen.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise auch zur Herstellung von folgenden Formkörpern oder Formteilen verwendet werden:

10

Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Flugzeuge, Busse und andere Kraftfahrzeuge, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverarbeitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung von medizinischen Geräten, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielzeuge für Kinder, Flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Wärmeisolierte Transportbehältnisse, Formteile für Sanitär- und Badausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Gehäuse für Gartengeräte.

15

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Die in Tabelle 1 angegebenen und nachfolgend kurz erläuterten Komponenten werden auf einer ZSK-25 bei 240°C compoundiert. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 240° hergestellt.

Komponente A

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,24, gemessen in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

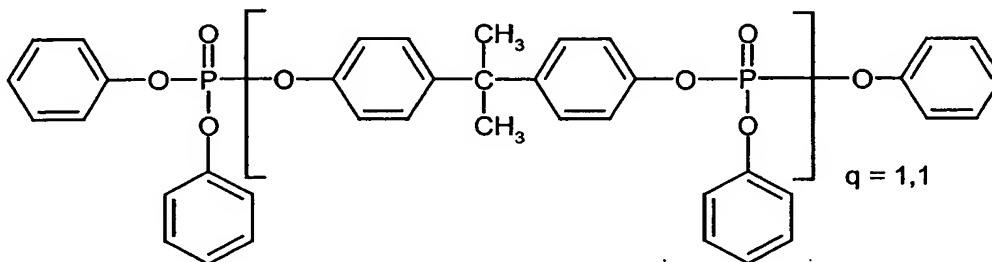
Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente C

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D

Bisphenol-A-basierendes Oligophosphat



Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropf-polymerisat-Emulsion gemäß oben genannter Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropf-polymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.% zu 10 Gew.%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 µm. Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von $d_{50} = 0,3 \text{ µm}$.

10

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon® 30 N) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet.

15

Komponente F.1

20 Pentaerythrittristearat (PETS) als Entformungsmittel

Komponente F.2

Phosphitstabilisator

25 Komponente G.1

Talk: Naintsch® A3 (Naintsch Mineralwerke GmbH, Graz, Österreich) mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1,2 µm.

Komponente G.230 Wollastonit: Nyglos® 5 mit einem Längen/Dicken-Verhältnis von 13/1 und einem mittleren Faserdurchmesser D_{50} von 6,5µm.

Komponente G.3

Wollastonit: Nyglos® 8-10013, oberflächenbehandelter Wollastonit mit einem Längen/Dicken-Verhältnis von 19/1 und einem mittleren Faserdurchmesser D_{50} von 9,9µm.

Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 mm x 10 mm x 4 mm.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit a_k wird gemäß ISO 180/1 A durchgeführt. Die Ermittlung der Schlagzähigkeit a_n (ohne Kerbe) erfolgt gemäß ISO 180/1 U.

Das Elastizitätsmodul E wird im Zugversuch gemäß ISO 527 ermittelt.

Zur Ermittlung der Bindenahtfestigkeit gemäß ISO 179/1eU wird die Schlagzähigkeit an der Bindenaht von beidseitig ausgespritzten Prüfkörpern (Verarbeitungstemperatur 260°C) der Dimension 170 mm x 10 mm x 4 mm gemessen.

Das Brandverhalten der Proben wird nach UL 94 V an Stäben der Dicken 1,2 mm und 1,0 mm gemessen.

Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wird an Stäben der Abmessung 80 mm x 10 mm x 4 mm untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.% Toluol und 40 Vol.% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wird über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung (ϵ_x) im Testmedium beurteilt.

Der MVR (Melt Volume Rate) wird gemäß ISO 1133 bei 240°C unter Verwendung einer Stempellast von 5 kg bestimmt.

- 5 Eine Zusammenstellung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder der daraus erhaltenen Formkörper ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle: Formmassen und ihre Eigenschaften

	V1 (Vergleich)	V2 (Vergleich)	1	2
Komponenten [Gew.-Teile]				
A (Polycarbonat)	65,3	63,2	63,2	63,2
B (Ppropfpolymerisat)	7,0	4,9	4,9	4,9
C (Styrolacrylnitrilcopolymer)	6,0	4,9	4,9	4,9
D (Flammschutzmittel)	14,6	12,8	12,8	12,8
E (Teflon-Masterbatch)	4,6	3,9	3,9	3,9
F1 (Entformungsmittel)	0,4	0,4	0,4	0,4
F2 (Stabilisator)	0,1	0,1	0,1	0,1
G1 (Talk)	2,0	9,8	-	-
G2 (Wollastonit)	-	-	9,8	-
G3 (Wollastonit)	-	-	-	9,8
Eigenschaften				
a_n (Bindenahtfestigkeit) [kJ/m ²]	6,9	4,0	8,5	7,5
a_n [kJ/m ²]	kein Bruch	125	131	133
a_k [kJ/m ²]	17	10	10	10
Vicat B 120 [°C]	95	99	99	99
MVR(240°C/5kg) [ml/10min]	18,6	15,3	21,3	22,1
ESC-Verhalten, Bruch bei ϵ_x [%]	2,4	2,4	2,4	2,4
UL 94 V bei 1,2 mm	V-O	V-O	V-O	V-O
(Nachbrennzeit [s])	(21)	(15)	(6)	(16)
UL 94 V bei 1,0 mm,	V-O	V-O	V-O	V-O
(Nachbrennzeit [s])	(40)	(16)	(10)	(19)
Elastizitätsmodul E [GPa]	2,8	3,9	3,6	3,6

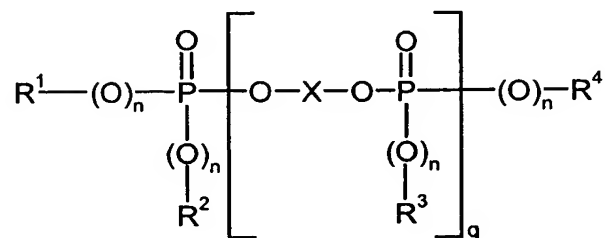
- Die Ergebnisse in der Tabelle zeigen, daß durch den Einsatz des Wollastonits mit dem ausgewählten Aspektverhältnis sowohl ein ausgezeichnetes Elastizitätsmodul als auch eine hervorragende Bindenahtfestigkeit in Kombination mit guter Zähigkeit, Fließfähigkeit, Flammwidrigkeit und ESC-Beständigkeit erreicht werden kann. Diese Kombination von Eigenschaften wird durch den Einsatz von Talk nicht erreicht.
- 5

Patentansprüche

1. Schlagzähmodifizierte, flammwidrig ausgerüstete und mineralverstärkte Polycarbonat-Zusammensetzungen mit einer Bindenahtfestigkeit von größer als 6 k J/m², gemessen nach ISO 179/1eU.
5
2. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 1 mit einem Elastizitätsmodul von mindestens 3,5 GPa.
- 10 3. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, die den Flammwidrigkeitstest nach UL94V mit der Bewertung V-0 bei Wandstärken \leq 1,5 mm besteht.
- 15 4. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 enthaltend Wollastonit.
5. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 4, worin der Wollastonit ein Aspektverhältnis von größer als etwa 10 und einen mittleren Faserdurchmesser kleiner etwa 10µm aufweist.
- 20 6. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Polycarbonat ein aromatisches Polycarbonat oder ein aromatisches Polyestercarbonat oder ein Gemisch aus aromatischem Polycarbonat und aromatischem Polyestercarbonat ist.
- 25 7. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin das Polycarbonat oder das Polyestercarbonat in einer Menge von 50 bis 85 Gew.%, bezogen auf die Masse der Zusammensetzung, enthalten ist.
- 30 8. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, bis zu 50 Gew.% eines

Pfropfpolymerisats aus 5 bis 95 Gew.% wenigstens eines Vinylmonomeren auf 95 bis 5 Gew.% mindestens einer Pfropfgrundlage mit einer Glas-temperatur kleiner etwa 10°C enthält.

- 5 9. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin das Pfropfpolymerisat ein solches auf der Grundlage von Dien-, EP (D) M-, Acrylat- oder Siliconkautschuken ist.
- 10 10. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin ein Emulsions- oder Masse-ABS oder deren Mischungen als Pfropfpolymerisat enthalten sind.
11. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, die ein Phosphor enthaltendes Flammenschutzmittel enthält.
- 15 12. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 11, die als Flammschutzmittel eine phosphorhaltige Verbindung der allgemeinen Formel



20 enthält, worin

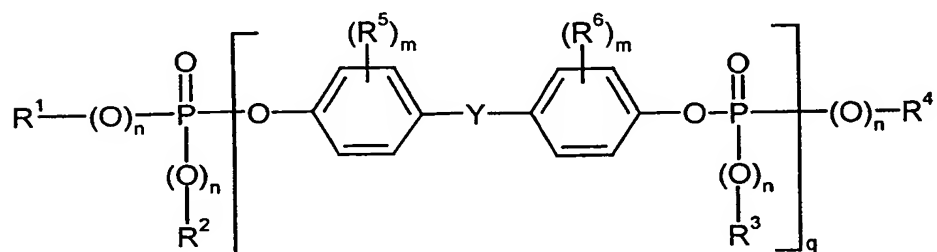
R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 bis C_4 -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C_5 bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 bis C_{20} -Aryl oder C_7 bis C_{12} -Aralkyl,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1,

q eine Zahl zwischen 0,5 und 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.

13. Polycarbonat-Zusammensetzung nach Anspruch 11, die eine phosphorhaltige Verbindung der allgemeinen Formel



enthält, worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander C_1 bis C_8 -Alkyl und/oder gegebenenfalls durch Alkyl substituiertes C_5 bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl oder C_7 bis C_{12} -Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

m unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

q eine Zahl zwischen 0,5 und 30,

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander gegebenenfalls halogensubstituiertes C₁ bis C₄-Alkyl oder Halogen und

5 Y C₁ bis C₇-Alkyliden, C₁ bis C₇-Alkylen, C₅ bis C₁₂-Cycloalkylen, C₅ bis C₁₂-Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, SO₂ oder -CO- bedeuten.

14. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, die bis zu 5 Gew.% fluoriertes Polyolefin enthält.

10 15. Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, die bis zu 30 Gew.%, bezogen auf die Masse der Zusammensetzung, mindestens eines typischen Polymeradditivs wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Glas- oder Carbonfasern, Glimmer, Kaolin, CaCO₃, Glasschuppen, Farbstoffe und/oder Pigmente enthält.

15 16. Formkörper, enthaltend eine Polycarbonat-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15.

20 17. Formkörper nach Anspruch 16 in Form einer Folie, eines Profils, eines Innenausbauteils für ein Schienenfahr-, See-, Luft- oder Kraftfahrzeug, eines Gehäuses von einem einen Kleintransformator enthaltenden Elektrogerät, eines Gehäuses für Geräte zur Informationsverarbeitung und -übermittlung, eines Gehäuses oder einer Verkleidung für medizinisches Gerät, eines Spiel-
25 fahrzeugs für Kinder, eines flächigen Wandelements, eines Gehäuse für eine einer Sicherheitseinrichtung, eines wärmeisolierten Transportbehältnisses, eines Formteils für Sanitär- und Badausrüstungen, eines Abdeckgitters für Lüfteröffnungen, einer Platte, eines Rohrs, eines Elektroinstallationskanals im Innenausbau und für Außenanwendungen, oder eines Gehäuses für Gartengeräte.

Flammwidrige, mineralverstärkte Polycarbonatzusammensetzungen mit hoher Bindenahtfestigkeit

Z u s a m m e n f a s s u n g

Eine schlagzähmodifizierte, flammwidrig ausgerüstete und mineralverstärkte Polycarbonat-Zusammensetzungen weist eine Bindenahtfestigkeit von größer als 6 k J/m^2 , gemessen nach ISO 179/1eU, auf und ist vorzugsweise mit Wollastoniten verstärkt.